

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-279135
(43)Date of publication of application : 28.10.1997

(51)Int.Cl. C09K 11/06
H05B 33/14

(21)Application number : 08-095547 (71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC
(22)Date of filing : 17.04.1996 (72)Inventor : TANAKA HIROMITSU
OKADA AKANE
TOKITOU SEIJI
TAGA YASUNORI

(54) ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electroluminescent element, comprising an organic layer prepared by uniformly dispersing and fixing a hole transport functional molecule, a luminous functional molecule and an electron transport functional molecule in a chemically bonded state in a matrix having high heat resistance and useful as a display device, etc., such as a front display of automobiles.
SOLUTION: This electroluminescent element is obtained by successively laminating (A) the first transparent electrode to (B) an organic layer consisting essentially of an organic compound capable of emitting light by application of a voltage thereto and (C) the second electrode on a transparent substrate. The layer B is composed of (i) a matrix of silicon dioxide prepared by a sol-gel method and (ii) one or more functional molecules having hole transport functions, luminous functions and electron transport functions and at least one of the functional molecules is bonded to the component (i) with covalent bond or hydrogen bond.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.12.2000
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.09.2003
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-279135

(43) 公開日 平成9年(1997)10月28日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

識別記号

庁内整理番号

F I

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

技術表示箇所

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平8-95547

(22) 出願日

平成8年(1996)4月17日

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 田中 洋充

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 岡田 茜

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 大川 宏

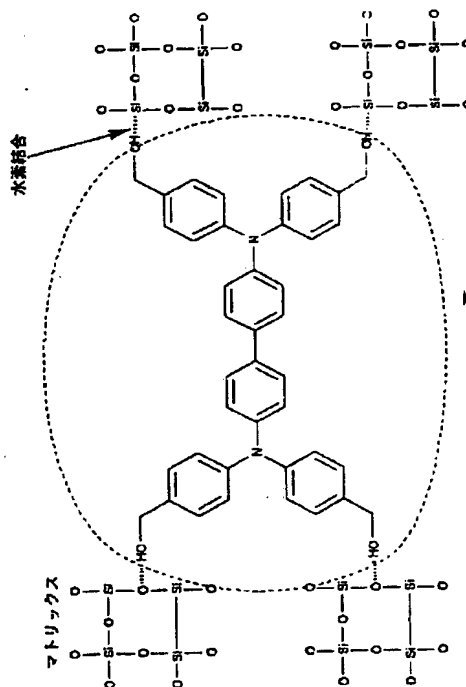
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性に優れた有機層をホール輸送機能、電子輸送機能および発光機能をもつ機能分子をマトリックス中に均一に分散させた膜として形成すること。

【解決手段構成】 透明基板上に、透明第1電極と、電圧の印加により発光する有機化合物を主成分とする有機層と、第2電極とを順に積層してなる電界発光素子において、該有機層は、ゾルゲル法で作製された二酸化珪素のマトリックスと、ホール輸送機能、発光機能および電子輸送機能をもつ1または2以上の機能分子とからなり、該機能分子のの少なくとも1種が該二酸化珪素のマトリックスに共有結合あるいは水素結合により結合していることを特徴とする電界発光素子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】透明基板上に、透明第1電極と、電圧の印加により発光する有機化合物を主成分とする有機層と、第2電極とを順に積層してなる電界発光素子において、該有機層は、ゾルゲル法で作製された二酸化珪素のマトリックスと、ホール輸送機能、発光機能および電子輸送機能をもつ1または2以上の機能分子とからなり、該機能分子の少なくとも1種が該二酸化珪素のマトリックスに共有結合あるいは水素結合により結合していることを特徴とする電界発光素子。

【請求項2】該ホール輸送機能をもつ機能分子は、該二酸化珪素のマトリックスに共有結合あるいは水素結合によって結合していることを特徴とする請求項1および請求項2に記載の電界発光素子。

【請求項3】該発光機能をもつ機能分子は、該二酸化珪素のマトリックスに共有結合あるいは水素結合によって結合していることを特徴とする請求項1および請求項2に記載の電界発光素子。

【請求項4】該電子輸送機能をもつ機能分子は、該二酸化珪素のマトリックスに共有結合あるいは水素結合によって結合していることを特徴とする請求項1および請求項2に記載の電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電界発光素子に関する。本発明の電界発光素子は、電気的に発光を起こすことのできる面状の発光体であることから、自動車のフロントディスプレイなどの表示装置、液晶ディスプレイのバックライトとして使用することができる。

【0002】

【従来の技術】電界発光素子は強い蛍光をもつ有機化合物固体に一对の電極を取り付けたもので、電圧の印加によって発光する。一般に、電界発光素子は、図4に示すように、透明ガラス基板1上に、透明電極(ITO)2と、強い蛍光をもつ有機化合物固体よりなる発光層としての有機層3と、金属(Mg)電極4とが順に積層された構成を有している。この電界発光素子の発光原理は以下の通りである。陽極から正孔を、陰極から電子を注入すると、注入された正孔と電子は固体中を移動し、衝突、再結合を起こして消滅する。再結合により発生したエネルギーは発光分子の励起状態の生成に使われて蛍光を発する。

【0003】このような電界発光素子は、視野角の制限がなく、また低電圧駆動、高速応答が可能であり、液晶、プラズマディスプレイ、無機電界発光素子といった他の表示素子と比較して、ディスプレイとしての優れた特性を持っている。しかしながら、発光部が有機層で形成された電界発光素子は寿命が短いという点が問題点として指摘されている。この電界発光素子の寿命が短い原因の一つとして、熱劣化が考えられる。すなわち、駆動

時の素子の発熱により素子の接合界面に剥離が起こったり、有機層3中の有機物の熱により有機物の結晶構造の変化や有機物自身の変質が起こり、有機層3が熱的に劣化したりする。

【0004】電界発光素子は、高表示品質の平面発光体であるが、この素子の実用化にあたって耐熱性の向上と長寿命化の問題を克服することが求められている。これは、電界発光素子が素子中の有機物(ホール輸送機能分子)の結晶化による変質、劣化の問題を抱えているためである。この有機物の結晶化の問題を解決するために、ホール輸送機能分子自身の耐熱性を向上させる方法として、スターバーストアミン分子(Appl. Phys. Lett., 65 (7), 807 (1994)) や、TPD誘導体(テトラフェニルベンジジン誘導体)をホール輸送機能分子として使用する提案がなされている。

【0005】また、別の方法としては、ホール輸送機能分子を高分子化することで耐熱性を向上させる方法がある。すなわち、高分子化することでホール輸送機能分子の分子運動や分子の配列状態が規制され、非晶状態が熱力学的な安定状態となり、低分子に見られるように結晶化の問題を回避することができる。このような例として、ポリビニルカルバゾールをマトリックスとする高分子分散型EL素子(応用物理 61(10), 1044(1992))、側鎖にトリフェニルアミンやTPDを含むポリマー(高分子論文集 52(4), 216(1995))、ポリカーボネートの主鎖にホール輸送機能分子を導入したもの(特開平5-247458号公報)が知られている。他の方法としてはイオンクラスタービーム法(蒸着法の一つ)によって有機分子を無機物中に分散、固定して耐熱性の向上を図った(時任等Appl. Phys. Lett., 66(6)673(1995))例や、ゾルゲル法により作製したシリカのマトリックスにホール輸送分子であるTPDと発光材料であるDCMを分散し、耐熱性の向上を試みたが、その発光特性が不十分なため評価できなかったと報告されている例がある(第56回応用物理学会年会予稿集Vol.3 p1031 95年秋)。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記のホール輸送機能分子の耐熱性を向上させる方法では、真空蒸着法によって有機層を形成するために大面積化が困難で、製造方法が簡便でないという欠点を有している。また、ホール輸送機能分子を高分子化による方法は、(ホールおよび電子)輸送機能分子を高分子化してしまった後の精製が困難であり、キャリアトラップが高分子のユニットに取り込まれてしまった場合、これを除去することは不可能である。

【0007】これらの問題を解決するためには、輸送機能分子を結合可能なマトリックスに分散させた後、マトリックスを重合(あるいは架橋)させる方法が考えられる。この方法では輸送機能分子が予め昇華、クロマトグラフィー、再結晶といった方法で十分に精製することが

できる利点がある。また、該マトリックスには、輸送機能分子と結合することで耐熱性、膜の安定性を付与した有機層の形成が可能となる。

【0008】しかしながら、従来用いられてきたホール輸送機能、電子輸送機能材料をマトリックス中に単純に分散しただけでは、おそらく該ホール輸送機能、電子輸送機能材料がマトリックス中に均一に分散しないために、均質な膜を得ることができないという理由により、特性の低い電界発光素子しか作製できない。本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであり、耐熱性に優れた有機層を、ホール輸送機能、電子輸送機能材料がマトリックス中に均一に分散させた膜として形成した電界発光素子を、簡便な方法で得ることを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記のようなホール輸送機能、電子輸送機能材料をマトリックス中に均一に分散させた膜を探索検討した結果、マトリックスにゾルゲル法による架橋、硬化できる二酸化珪素を用い、輸送機能分子には、輸送能を担う分子骨格を有しマトリックスに対して水素結合、共有結合可能な官能基を導入した分子を用いることで、輸送機能分子がマトリックス中に均一に分散した薄膜が得られることを見いだした。この薄膜を用いて電界発光素子を作製したところ、耐熱性が高く寿命の長い素子が得られ本発明を完成した。

【0010】本発明の電界発光素子は、透明基板上に、透明第1電極と、電圧の印加により発光する有機化合物を主成分とする有機層と、第2電極とを順に積層してなる電界発光素子において、該有機層は、ゾルゲル法で作製された二酸化珪素のマトリックスと、ホール輸送機能、発光機能および電子輸送機能をもつ1または2以上の機能分子とからなり、該機能分子の少なくとも1種が該二酸化珪素のマトリックスに共有結合あるいは水素結合により結合していることを特徴とする。

【0011】上記透明基板は特に限定されず、ガラス基板、透明セラミックス基板、ダイヤモンド基板等を用いることができる。上記透明第1電極は、高い光透過性及び導電性を有する電極のことであり、従来と同様、例えば金の蒸着膜、ITO、ポリアニリンを用いることができる。上記電圧の印加により発光する有機化合物よりなる有機層は特に限定されないが、一般に、電子輸送機能分子、発光機能分子、ホール輸送機能分子、マトリックス、バインダー、あるいはこれらを兼ね備えた有機物より構成され、単層あるいは多層からなる数十から数百nmの均一厚みの薄膜とすることができる。

【0012】上記第2電極は、透明電極あるいは不透明電極のいずれでもよく、一般に、Mg、Ag、Mg-A

g等の金属電極を用いることができる。この有機層は、ゾルゲル法で作成された二酸化珪素のマトリックスと、ホール輸送機能分子、発光機能分子および電子輸送機能分子の少なくとも1種が該二酸化珪素のマトリックスに水素結合あるいは共有結合により結合して形成されている。このマトリックスとホール輸送機能分子、発光機能分子および電子輸送機能分子が結合して均一に分散されて構成されており、主構成成分の有機物が有機層中で凝集したり結晶化によって素子の劣化などが抑制できる。

10 【0013】該ホール輸送機能分子、該発光機能分子、該電子輸送機能分子の少なくとも2種は、該二酸化珪素のマトリックスに共有結合あるいは水素結合によって結合していても良い。該ホール輸送機能分子、該発光機能分子、該電子輸送機能分子は、それぞれ単独に該二酸化珪素のマトリックスに共有結合あるいは水素結合によって結合していても良い。

【0014】

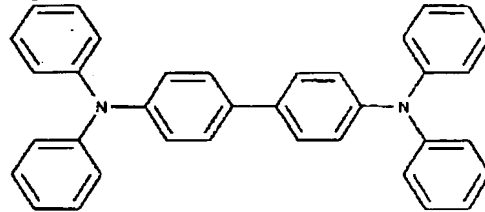
20 【発明の実施の形態】本発明の電界発光素子は、透明基板上に、透明第1電極と、電圧の印加により発光する有機化合物を主成分とする有機層と、第2電極とを順に積層してなる。本発明では前記有機層を、マトリックスと該マトリックスに結合したホール輸送機能分子、該発光機能分子、該電子輸送機能分子が少なくとも1種存在することにある。

【0015】本発明でいうホール輸送機能分子としては、ホール輸送機能の芳香族骨格を有する化合物で化1式～化9式のような分子が挙げられる。

【0016】

【化1】

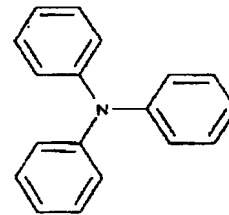
30



【0017】

【化2】

40

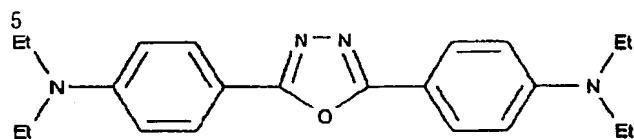


【0018】

【化3】

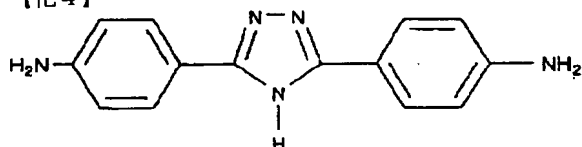
(4)

6



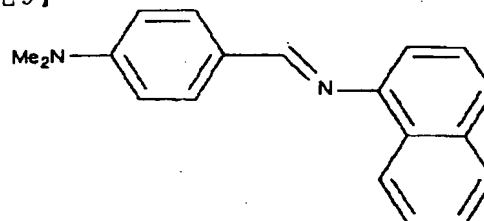
【0019】

【化4】



【0024】

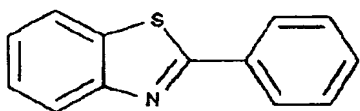
【化9】



10

【0020】

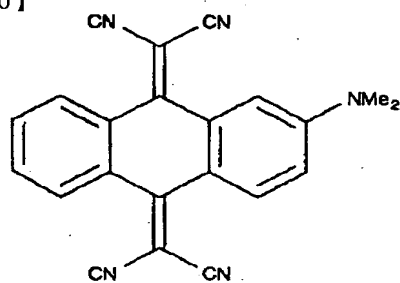
【化5】



【0025】また、電子輸送機能分子としては、電子輸送性機能の芳香族骨格を有する化合物で化10式～化13式のような分子が挙げられる。

【0026】

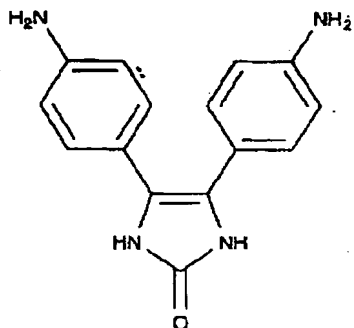
【化10】



20

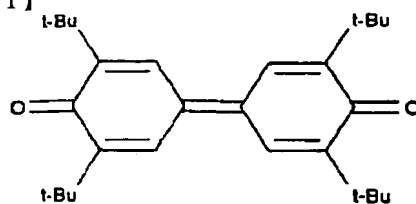
【0021】

【化6】



【0027】

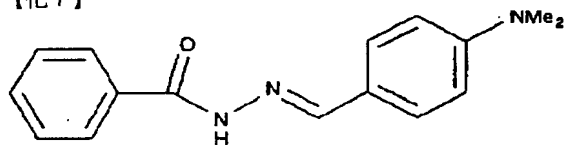
【化11】



30

【0022】

【化7】

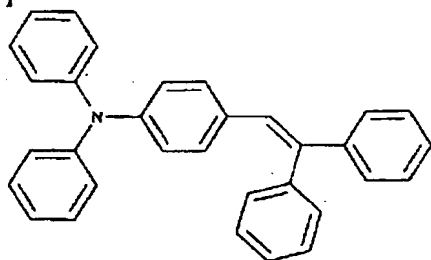


【0028】

【化12】

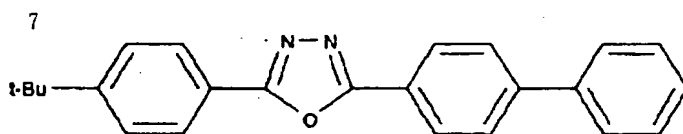
【0023】

【化8】

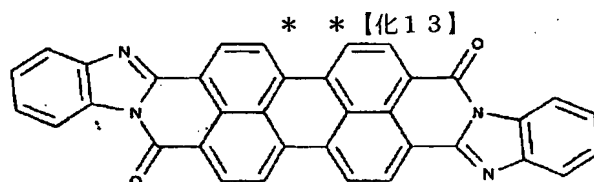


40

(5)



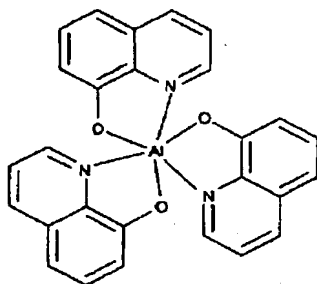
【0029】



【0030】さらに、発光機能分子としては、芳香族骨格が固体状態で蛍光能を有する化14式～化15式のような分子を用いることができる。

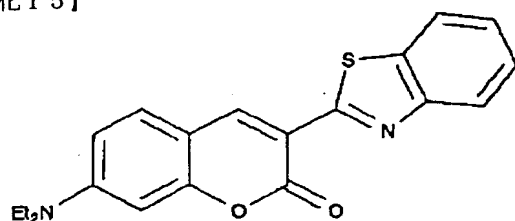
【0031】

【化14】



【0032】

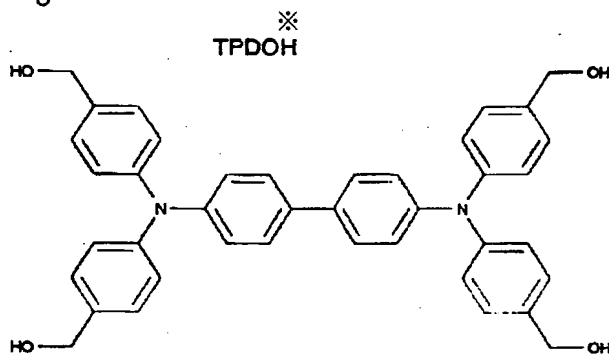
【化15】



※【0033】なお、化14式の化合物は電子輸送性の機能も合わせて持っている。本発明は、上記のホール輸送機能分子、電子輸送機能分子、発光機能分子の少なくとも1種にマトリックスの二酸化珪素に対して水素結合あるいは共有結合するような置換基を導入した化合物を利用する。水素結合を形成する官能基としては、水酸基、カルボキシ基、アミド基、イミド基、スルホン酸基、リン酸基などが挙げられる。また、共有結合を形成する官能基としては、トリアルコキシ基（例えばトリメトキシシリル基、トリプロモシリル基）、トリハロシリル基（例えばトリクロロシリル基、トリプロモシリル基）、ジアルコキシシリル基、アルコキシシリル基等を用いることができる。たとえば、ホール輸送分子の場合は、化16式のように水素結合可能な水酸基をもつもの、化17式、化18式に示すようにジエトキシシリル基などの官能基が結合した化合物が挙げられる。

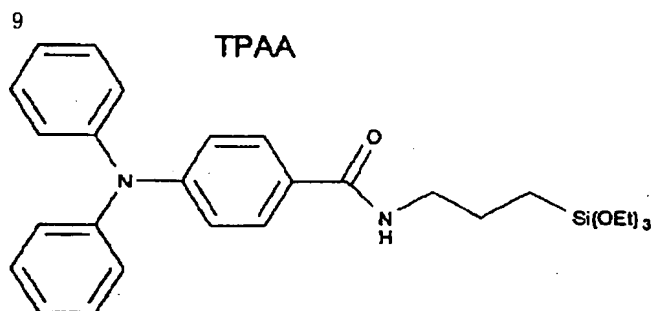
【0034】

【化16】



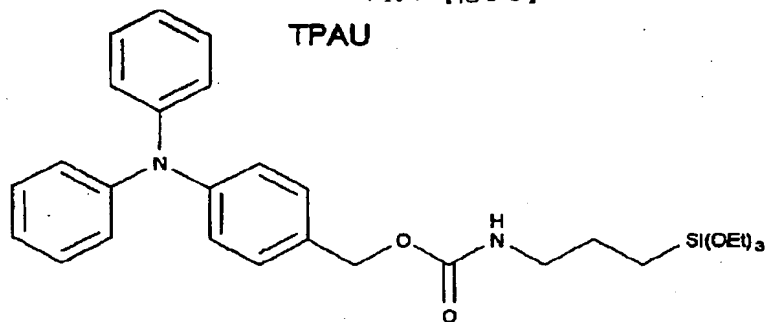
【0035】

【化17】



【0036】

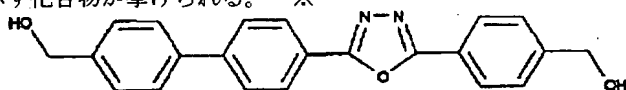
10 【化18】



【0037】また、水素結合性の電子輸送機能分子としては化19式に示す化合物が、水素結合性の電子発光機能分子としては化20式に示す化合物が挙げられる。 ※

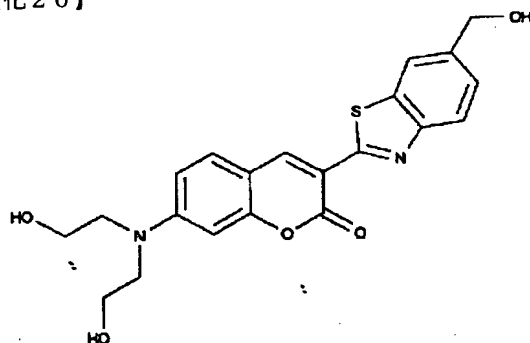
※ 【0038】

【化19】



【0039】

【化20】



【0041】ゾルゲル法により作製される二酸化珪素の薄膜は、Si-O-Si結合が高度に架橋されたネットワークを構成することにより耐熱性に優れたマトリックスを形成することができる。このマトリックス中に、電界発光素子に必要なホール輸送機能分子、発光機能分子、電子輸送機能分子を水素結合および共有結合といった化学結合によって強固かつ均一に分散させた有機層を構成することができる。

【0042】マトリックスとホール輸送機能分子の結合状態の模式図を図1～図3に示す。

【0043】

【実施例】

40 (実施例1) 本実施例の素子の断面模式図を図4に示す。この電界発光素子は、ガラス基板1の上にITO電極2、有機層3、Mg、Ag電極4が積層されて構成されている。有機層3はTPDOH（ホール輸送機能分子）、Alq3（電子輸送機能分子兼発光機能分子）、二酸化珪素（マトリックス）から構成されている。

【0044】マトリックスとなるゾル溶液の調製：テトラエトキシシラン10.01g、水1.39g、エタノール2.00gの混合物に濃塩酸0.10gを加え、均一な状態となるまで攪拌した。その後密栓して80℃の恒温槽で50時間加熱処理して透明、均一なゾル溶液を

【0040】これらの水素結合、共有結合能を有する官能基を、上記電子輸送機能分子、ホール輸送機能分子、発光機能分子に結合させたものは、マトリックスである二酸化珪素と強固な結合を形成するので、ゾルゲルプロセスにおいてマトリックスに対して均一に分散させることができる。また、マトリックスとしては、ゾルゲルプロセスを適用できるものであれば二酸化珪素に限定されない。たとえば、テトラアルコキシチタネートより調整される二酸化チタンや、二酸化ジルコニウムのような物質も用いることができる。

得た。

スピンコート溶液の調製：シクロヘキサノン1.5 gにAlq3（トリス（ δ -キノリノール）アルミニウム化14式）とTPDOH（テトラパラヒドロキシメチルフェニルベンジジン化16式）（両者の重量%和が60 mgとなるように秤取した）を100℃で加熱溶解し、放冷した後上記ゾル溶液を60 mg加え均一にしてスピンコート溶液とした。

【0045】有機層3の作製：スピンコート溶液を、洗浄した透明ITO膜2を形成した基板1上にスピンコートした。スピンコート条件は3000 rpm、40秒とした。スピンコート膜は、窒素気流下で12時間放置した後窒素気流下で一定温度（25℃、50℃、120℃）にて1時間熱処理し、シリカマトリックスに転化した。ITO基板は、クロロホルム、イソプロパノール、水（1：1）、エタノール、クロロホルムの順で各溶媒中で超音波洗浄した。

【0046】Mg：Ag電極4の作製：Mg：Ag電極の蒸着は二元蒸着法によって行った。二元蒸着はマグネシウム、銀をそれぞれバスケット型のフィラメントにセットし、約 5×10^{-5} Paの真空度で、蒸発速度をそれぞれ200 Å/分、20 Å/分として約10分間蒸着させることで行い、マグネシウム、銀の比を10：1とした。作製した素子の構造を図4に示した。

【0047】電界発光素子の評価：輝度を輝度計（ミノルタft-1°）を用いて測定した。輝度測定は、ロータリーポンプで10-1 mmHgの減圧とした容器中でおこなった。素子の輝度-電流密度-電圧測定時の素子の駆動は、電圧制限条件で印加電圧を0.5秒毎に1Vづつあげていくことによっておこなった。各電圧における輝度、電流密度を測定した。

【0048】電界発光素子の特性：Alq3/TPDOH比を1/1、1/0.25、と変えたときの各素子の特性は、Alq3/TPDOH比が1/1の場合に最大輝度が4 cd/m²、1/0.25の場合に最大輝度が150 cd/m²であった。

電界発光素子の耐熱性：マトリックスのゲル層を作製後、素子を窒素気流中で1時間25、50、120℃の各温度に保持し、シリカに転化した。金属電極を蒸着して作製した素子の最大輝度は25℃で130 cd/m²、50℃で150 cd/m²、120℃で100 cd/m²であった。有機層の熱に対する変質に関して、今回作製した素子のシリカ層は120℃まで安定であると考えられる。従って、有機層の熱に対する安定性に関して、蒸着によって作製したTPD膜を上回る熱に対する安定性を有していると考えられる。

【0049】（比較例1）ITO電極上に、TPDを70 nm、Alq3を70 nm蒸着した。これを120℃、窒素気流下で1時間放置した後に、Mg：Ag電極を150 nm蒸着した。このようにして作製した素子

は、絶縁破壊のために、全く発光しなかった。

（実施例2）

有機層の作製：シリカマトリックスは、実施例1の方法に準じてテトラエトキシシランの加水分解によって作製したゾルのスピンコートによって作製した。スピンコート溶液に電子輸送機能分子（Alq3）、ホール輸送機能分子（TPAA）を溶解した後、スピンコート法によって有機層を作製した。TPAA、Alq3、シリカの重量比を10：40：50とした。なお、膜厚が約100 nmとなるように溶液の濃度を調製した。

【0050】金属電極の作製：金属電極は、マグネシウムと銀を二元共蒸着法により10：1の割合で蒸着した。膜厚は約200 nmとした。作製した素子の構造を図7に示した。

電界発光素子の特性：このようにして作製した素子は、発光開始電圧16 V、21 Vにおいて最大輝度22 cd/m²であった。

【0051】（比較例2）

有機層の作製：シリカマトリックスは、実施例1の方法に準じてテトラエトキシシランの加水分解によって作製したゾルのスピンコートによって作製した。スピンコート溶液に電子輸送機能分子（Alq3）、ホール輸送機能分子（TPD）を溶解した後、スピンコート法によって有機層を作製した。TPD、Alq3、シリカの重量比を10：40：50とした。なお、膜厚が約100 nmとなるように溶液の濃度を調製した。

【0052】金属電極の作製：金属電極は、マグネシウムと銀を二元共蒸着法により10：1の割合で蒸着した。膜厚は約200 nmとした。

電界発光素子の特性：このようにして作製した素子は、電圧を30 Vまで印加しても全く発光は認められなかった。この理由は、TPDにマトリックス結合能がないために、膜中でTPDがマトリックスから相分離を起こし、均質な膜が得られなかったためと考えられる。

【0053】

【発明の効果】耐熱性の高いマトリックス中にホール輸送機能分子、発光機能分子、電子輸送機能分子が化学結合状態で均一に分散して固定された有機層が形成されるため、有機物の凝集、結晶化による素子の劣化が抑制できる。マトリックスは、ゾルゲル法で作製できるので、従来の真空プロセスを用いる作製法と比べ、素子作製が短時間ででき、大面積化が容易である。

【0054】また、発光部に高分子発光材で形成した素子と比較して、輸送機能分子、発光機能分子の精製が容易で、不純物の混入の少ない有機層を作製することができ。

【図面の簡単な説明】

【図1】ホール輸送機能分子化16式とマトリックスとの水素結合状態を示す概念図である。

【図2】ホール輸送機能分子化17式とマトリックスと

の共有結合状態を示す概念図である。

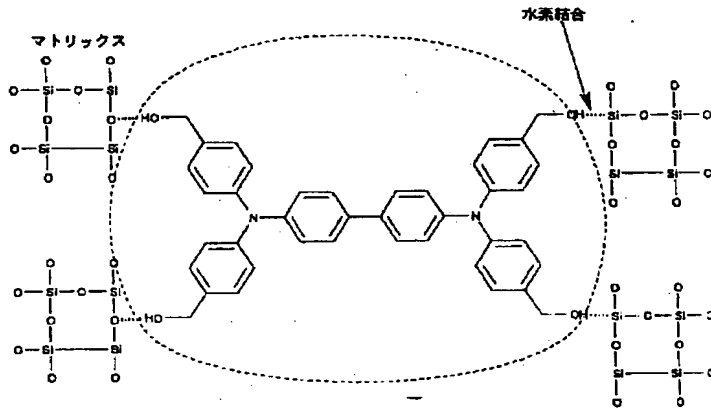
【図3】 ホール輸送機能分子化18式とマトリックスとの共有結合状態を示す概念図である。

* 【図4】 本実施例の電界発光素子の断面模式図である。

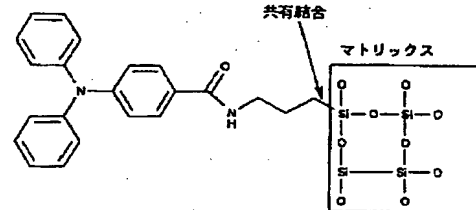
【符号の説明】

* 1. 基板 2. 透明電極 3. 有機層 4. 金属電極

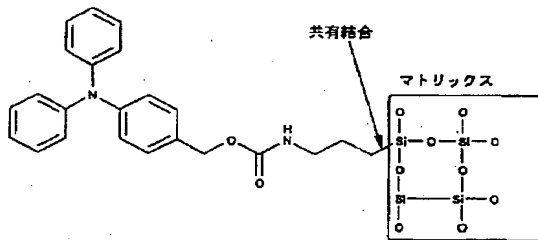
【図1】



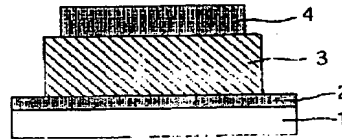
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 時任 静士
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 多賀 康訓
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内